

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-75360
(P2002-75360A)

(43)公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/58
4/02
10/40テマコト[®](参考)
5 H 02 9
C 5 H 05 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-260145(P2000-260145)

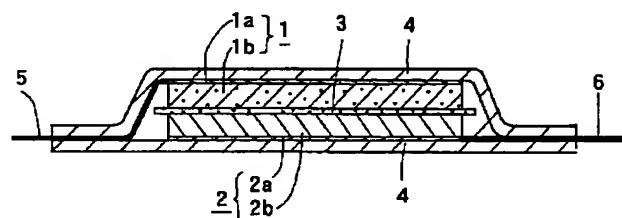
(22)出願日 平成12年8月30日 (2000.8.30)

(71)出願人 000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(72)発明者 趙 金保
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72)発明者 西濱 秀樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(74)代理人 100078064
弁理士 三輪 鐘雄

(54)【発明の名称】電池

(57)【要約】

【課題】 イオウ系の正極活物質を用いて、高容量で、かつ充放電が可能な電池を提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、電解質を有する電池において、上記正極の活物質として、一般式 NiS_y (式中、 $y \geq 1.0$) で示されるニッケル硫化物を用いる。上記正極は正極集電体の少なくとも一方の面に正極合剤層を形成したものであって、上記正極合剤層は一般式 NiS_y で示されるニッケル硫化物と導電体とバインダーを含む正極合剤を薄膜状に形成したものであることが好ましく、また、その正極合剤層の厚みは $5 \sim 200 \mu m$ であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $NiSy$ (式中、 $y \geq 1.0$) で示されるニッケル硫化物を活物質とする正極と、負極と、電解質を有することを特徴とする電池。

【請求項2】 正極が正極集電体の少なくとも一方の面に正極合剤層を形成してなり、上記正極合剤層が一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物と導電体とバインダーを含む正極合剤を薄膜状に形成したものである請求項1記載の電池。

【請求項3】 正極合剤中の各成分の組成が、一般式 NiS で示されるニッケル硫化物は50～95重量%で、導電体は1～40重量%で、バインダーは1～30重量%である請求項2記載の電池。

【請求項4】 正極合剤層の厚みが5～200 μm である請求項2記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ニッケル硫化物を正極活物質とする電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 市場における携帯式電子デバイスの急速拡大に伴い、その電源として使用される電池の高性能化への要求がますます強くなり、しかし、その一方で、より環境に優しい電池の開発が求められている。そのような状況の中で、非水二次電池の正極活物質として、低コストで環境負荷が小さく、しかも高容量であるイオウ(硫黄)やその誘導体に対する期待が高まっている。

【0003】 このイオウの二電子反応を電池で利用できるならば、理論的には元素イオウは1675mA h/gという大きなエネルギー密度を有する活物質となる。しかし、イオウは絶縁性の高い絶縁体であるため、アルカリ金属硫化物への還元反応を利用するアルカリ金属-イオウ電池では、イオウと反応性を持たない導電助剤を大量に共存させる必要があり、そのため、実際には低い利用率しか得られないのが現状である。また、イオウは可逆性に乏しく、しかも、高温下のイオウやその誘導体は活性が高いため、電池ケースなどが侵食されるという問題があり、民生用の小型電池への応用は困難であると言われている。

【0004】 しかし、近年は、400～1600mA hという高いエネルギー密度を有する種々の有機イオウ化合物が二次電池材料として提案され、スコタイム(Skotheim)らは室温下でも高い容量を示すイオウ系非水二次電池を開発したと発表している(特表平11-514128号公報、米国特許第5,441,831号明細書など)。しかし、これらの有機イオウ化合物は、主として S_w (w は3以上) セグメントを有していて、充放電の繰り返しに伴いイオウが分子から切断されて電解液中に溶解し、電極の安定性を欠く要因となり、現状では実用化が困難である。

【0005】 一方、従来から、無機イオウ化合物、例えば、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄などが一次電池の正極活物質として使用されている。しかし、これらの無機イオウ化合物は、従来、成形体にし、正極として使用されているが、充放電の繰り返しにより崩れやすく、二次電池では実用化に至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来のイオウ系正極活物質に関する問題点を解決し、イオウ系で充放電が可能な正極活物質を見出し、高容量で、かつ充放電が可能な電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式 $NiSy$ (式中、 $y \geq 1.0$) で示されるニッケル硫化物を正極活物質として用いることにより、上記課題を解決したものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明において、正極活物質として用いるニッケル硫化物は、一般式 $NiSy$ (式中、 $y \geq 1.0$) で示される化合物であり、 y は1以上の数で、それ以外は特に要求されないが、 y が大きくなりすぎると電解液にイオウ(S)のセグメントが溶出しやすくなり、また、 y が小さすぎるとサイクル特性が低下する傾向があることから、一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物としては、 $y = 1 \sim 10$ の範囲内のものが好ましく、 $y = 1 \sim 5$ の範囲内のものがより好ましく、 $y = 1 \sim 3$ の範囲内のものがさらに好ましい。この一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物は主として粉体で、そのサイズは特に要求されないが、0.1～10 μm が好ましい。

【0009】 正極は、例えば、上記一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物に、必要に応じて、粉状または繊維状の導電体、バインダーなどを加えて混合した正極合剤を溶剤に分散させて正極合剤含有ペーストを調製し(バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから正極活物質である一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物などと混合してもよい)、得られた正極合剤含有ペーストをアルミニウム箔などの正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、必要に応じて、加圧成形する工程を経ることによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によっててもよい。もとより、正極合剤中には上記一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物、導電体、バインダー以外のものも含有させることができる。

【0010】 しかし、上記のように、正極合剤を一旦ペーストにし、その正極合剤含有ペーストを正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、加圧成形する工程を経て正極を作製する場合は、正極合剤層を薄膜状に形成することができ、一般式 $NiSy$ で示されるニッケ

ル硫化物の特性をより好適に発揮させることができる。
【0011】上記正極合剤層の厚みとしては、5μm以上が好ましく、10μm以上がより好ましく、また、200μm以下が好ましく、100μm以下がより好ましい。つまり、正極合剤層の厚みを5μm以上にすることによって、一般式NiSyで示されるニッケル硫化物の有する高容量でかつ充放電が可能であるという優れた特性を適正に発揮させることができ、また、200μm以下にすることによって高い放電容量を確保することができる。

【0012】上記導電体としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックのような炭素材料や導電性ポリマーなどが好適に用いられ、上記導電性ポリマーとしては、例えば、ポリアセン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロールなどのような共役構造を有するポリマーやそれらのメチル、ブチル、ベンジルなどの側鎖を有する誘導体などが好適に用いられる。そして、上記のバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、無定形ポリエーテル、ポリアクリラミド、セルロースのような殿粉または糖の誘導体、ゴム系のラテックス、溶媒に溶解性を有するポリアニリン、ポリピロールまたはそれらの化合物のコポリマーまたは架橋により形成される化合物などが挙げられ、これらのバインダーは、正極活物質に対して化学的に安定でかつ強い接着力を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0013】正極合剤中における一般式NiSyで示されるニッケル硫化物、導電体、バインダーの組成は、一般式NiSyで示されるニッケル硫化物が50～95重量%、導電体が1～40重量%、バインダーが1～30重量%が好ましい。上記のように一般式NiSyで示されるニッケル硫化物は、正極合剤中で50～95重量%が好ましいが、これは一般式NiSyで示されるニッケル硫化物を50重量%以上にして高容量を確保し、95重量%以下にすることによって一般式NiSyで示されるニッケル硫化物の利用率を高く保つためであり、この一般式NiSyで示されるニッケル硫化物の正極合剤中の含有量としては、70～90重量%がより好ましく、80～90重量%がさらに好ましい。

【0014】また、導電体の正極合剤中の含有量は、1～40重量%が好ましいが、この導電体は必要な導電性が確保することができれば、少ない方が高容量化を図る上で好ましく、1～15重量%がより好ましい。

【0015】上記正極集電体としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの金属の箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網などを用い得るが、特にアルミニウム箔が好ましい。

【0016】負極の活物質としては、例えば、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、それらとアルミニウムなどの合金、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラ

ス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイトなどの炭素質材料、スズ(錫)またはケイ素(珪素)を含む酸化物、リチウムコバルトの窒素化合物、ポリアセン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフィン、ポリピロールなどのような共役構造を有するポリマーやそれらのメチル、ブチル、ベンジルなどの側鎖を有する誘導体などからなる導電性ポリマーなどを用いることができ、特にリチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドープ・脱ドープすることができる炭素質材料などが好ましい。

【0017】負極の作製方法は、用いる負極活物質の種類によって次の2つに大別される。例えば、負極活物質として金属や合金を用いる場合、金網、エキスパンドメタル、パンチングメタルなどの金属多孔体からなる負極集電体に負極活物質の金属や合金を圧着して負極を作製する方法が採用される。また、負極活物質として炭素質材料などを用いる場合は、上記炭素質材料などからなる負極活物質に、必要に応じて、正極の場合と同様のバインダーなどを加え、混合して負極合剤を調製し、それを溶剤に分散させてペーストにし(バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい)、得られた負極合剤含有ペーストをニッケル箔や銅箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、必要に応じて加圧成形する工程を経ることによって作製される。ただし、負極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0018】電解質としては、液状電解質(以下、「電解液」という)やゲルポリマー電解質などが好適に用いられる。

【0019】上記電解質として、まず、電解液から説明すると、電解液は溶媒成分にリチウム塩などの電解質塩を溶解させることによって構成される。

【0020】電解液の溶媒成分としては、エーテル、エステル、カーボネート類などが好適に用いられる。特に誘電率の高いエステル(誘電率30以上)を混合して用いることが好ましい。このような誘電率の高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンやエチレングリコールサルファイトなどのイオウ系エステルなどが挙げられ、特に環状のエステルが好ましく、とりわけエチレンカーボネートなどの環状カーボネートが好ましい。

【0021】また、溶媒成分としては、上記溶媒以外にも、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状のアルキルエステル類やリン酸トリメチルなどの鎖状リン酸トリエステルなどを用いることができ、そのほか、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキ

ソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなども用いることができる。さらに、アミン系またはイミド系有機溶媒やスルホランなどのイオウ系有機溶媒なども用いることができる。

【0022】また、添加剤としてC=C不飽和結合を有する化合物を電解液中に添加すると、高容量化を図るために負極合剤層を高密度に形成した場合でもサイクル特性の低下を抑制できるので好ましい。このようなC=C不飽和結合を有する化合物としては、特にフッ素化された化合物が好ましく、さらにエステル結合を有するものがより好ましく、その好適な具体例としては、例えば、H(CF₂)₄CH₂OOCCH=CH₂、F(CF₂)₈CH₂CH₂OOCCH=CH₂などのC=C不飽和結合を有するエステルが挙げられる。

【0023】上記溶媒成分に溶解させる電解質塩としては、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属やマグネシウムなどのアルカリ土類金属のハロゲン塩または過塩素酸塩、トリフロロメタンスルホン酸塩を代表とする含フッ素化合物の塩などが好適に用いられる。このような電解質塩の具体例としては、例えば、LiF、LiCl、LiClO₄、Mg(C₁O₄)₂、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiCF₃CO₂、Li₂C₂F₄(SO₃)₂、LiN(RfSO₂)(Rf'SO₂)、LiN(RfOSO₂)(Rf'OSO₂)、LiC(RfSO₂)₃、LiC_nF_{2n+1}SO₃(n≥2)、LiN(RfOSO₂)₂【ここでRfとRf'はフルオロアルキル基】などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは2種以上混合して用いることができる。そして、この電解質塩としては、特に炭素数2以上の含フッ素有機リチウム塩が好ましい。つまり、上記含フッ素有機リチウム塩はアニオン性が大きく、かつイオン分離しやすいので上記溶媒成分に溶解しやすいうらである。電解液中における電解質塩の濃度は、特に限定されるものではないが、0.3mol/1以上が好ましく、0.4mol/1以上がより好ましく、また、1.7mol/1以下が好ましく、1.5mol/1以下がより好ましい。

【0024】ゲルポリマー電解質は、上記電解液をゲル化剤でゲル化したものに相当する。そのゲル化にあたっては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルニトリルなどの直鎖状ポリマーまたはそれらのコポリマー、紫外線や電子線などの活性光線の照射によりポリマー化する多官能モノマー（例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの四官能以上のアクリレートおよび上記ア

クリレートと同様の四官能以上のメタクリレートなど）やアミン化合物の活性水素とウレタンのイソシアネート基との反応を利用してポリマー化するモノマーなどが用いられる。ただし、モノマーの場合、該モノマーがそのままゲル化剤になるのではなく、それらをポリマー化したポリマーがゲル化剤として作用する。特にこのゲルポリマー電解質としては、上記のようにアミン化合物の活性水素とウレタンのイソシアネート基との反応を利用してポリマー化したウレア構造を有するポリマーと電解質塩および非水溶媒で構成されるゲルポリマー電解質が好適に用いられる。

【0025】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、溶液または分散液の濃度を示す%や組成などを示す%は特にその基準を付記しないかぎり重量%を表している。

【0026】実施例1

正極活物質として、一般式NiS_yにおいてy=1に相当する硫化ニッケル(NiS)を用い、この硫化ニッケル15gとグラファイト2.7gとアセチレンブラック0.3gを混合容器に入れ、乾式で10分間混合してから15mlのN-メチル-2-ピロリドンを添加して30分間混練した。ついでポリフッ化ビニリデンを12%含有するN-メチル-2-ピロリドン溶液16.7gを加えてさらに1時間混練して正極合剤含有ペーストを調製した。

【0027】得られた正極合剤含有ペーストを厚さ20μmのアルミニウム箔（サイズ：250mm×220mm）からなる正極集電体に塗布し、100℃のホットプレートの上で10分間乾燥したのち、さらに120℃で10時間真空乾燥してN-メチル-2-ピロリドンを除去して正極合剤層を形成した後、常温で加圧成形して、正極合剤層の厚みを20μmに調整して正極とした。

【0028】負極は、アルゴンガス雰囲気中で厚さ100μmの金属リチウム箔（サイズ：250mm×220mm）上に載せてローラーで加圧して、金属リチウム箔をニッケル網に圧着することによって作製した。

【0029】電解液は、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒に、LiPF₆を1.2mol/1溶解させた溶液を用いた。

【0030】そして、上記正極と負極を厚さ25μmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介してアルゴンガス雰囲気中で積層し、その積層電極体をナイロンフィルム-アルミニウム箔-変性ポリオレフィン樹脂フィルムの三層ラミネートフィルムからなる一対の包装体に入れ、上記の電解液を注入した後、正極および負極からそれぞれ端子を引き出した状態で密閉して図1に示す非水二次電池を作製した。

【0031】ここで、図1に示す非水二次電池について説明すると、正極1はアルミニウム箔からなる正極集電体1aの一方の面に硫化ニッケル(NiS)を活物質とする正極合剤層1bを形成してなり、負極2はニッケル網からなる負極集電体2aの一方の面に金属リチウム箔2bを圧着してなり、これらの正極1と負極2は微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ3を介して積層され、ナイロンフィルムーアルミニウム箔ー変性ポリオレフィン樹脂フィルムの三層ラミネートフィルムからなる一対の包装体4、4内に収容され、また、その包装体4、4内には前記の電解液が注入され、正極1からは正極端子5を引き出し、負極2からは負極端子6を引き出した状態で密閉して非水二次電池が構成されている。

【0032】これをさらに詳しく説明すると、前記正極1と負極2との積層にあたっては、正極1の正極合剤層1bと負極2の金属リチウム箔2bとがセパレータ3を介して対向するようにして積層され、ナイロンフィルムーアルミニウム箔ー変性ポリオレフィン樹脂フィルムの三層ラミネートフィルムからなる2枚の包装体4、4は、それらの変性ポリオレフィン樹脂フィルムが互いに 20

向き合うように配置され、その接合部が熱融着されて電池内部が密閉状態になるようにしている。そして、正極端子5の一方の端部は正極集電体1aに接続され、他方の端部は包装体4、4の接合部の一部を通過て電池外部に引き出され、負極端子6の一方の端部は負極集電体2aに接続され、他方の端部は包装体4、4の接合部の一部を通過て電池外部に引き出されている。なお、この図1は実施例1の非水二次電池を模式的に示したものであり、各部材の厚みの比率などは必ずしも正確ではない。

【0033】上記実施例1の電池を正極活物質1g当たり60、120、240、600mAに相当する電流値で充放電を行い(放電の終止電圧は1.0V)、これを5サイクル繰り返し、その放電容量を測定し、正極活物質の単位重量当たりの放電容量を調べた。その結果を表1に示す。ただし、表1では1サイクル目の放電容量を初期容量とし、また、5サイクル目の放電容量を5サイクル目の容量として示している。

【0034】

【表1】

充放電電流 (mA/g)	初期容量 (mA h/g)	5サイクル目の容量 (mA h/g)
60	603	597
120	586	591
240	594	586
600	584	568

【0035】表1に示すように、実施例1の電池は、正極活物質1g当たりの電流値が60mA、120mA、240mA、600mAのいずれにおいても、初期容量が高く、高容量であり、また、5サイクル目の容量も高く、600mA/gという大電流で充放電を繰り返しても容量の劣化は少なかった。

【0036】比較例1

硫化ニッケル(NiS)に代えて硫化銅(CuS)を活物質として用いた以外は、実施例1と同様に正極を作製

し、その正極を用いた以外は、実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0037】この比較例1の電池を実施例1と同様の条件下で充放電して、1サイクル目と5サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表2に実施例1の場合と同様の表示方法で示す。

【0038】

【表2】

充放電電流 (mA/g)	初期容量 (mA h/g)	5サイクル目の容量 (mA h/g)
60	564	212
120	571	153
240	546	164
600	531	136

【0039】表2に示すように、この比較例1の電池は、初期容量は530mA h/g以上で高容量であるものの、表1にその測定結果を示す実施例1の電池に比べ

て、5サイクル目の容量が小さく、二次電池としての適性を欠いていた。

50 【0040】実施例2～6

正極合剤層の厚みを $5 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ に変更した以外は実施例 1 と同様に正極を作製し、それらの正極を用いた以外は実施例 1 と同様に非水二次電池を作製した。

【0041】この実施例 2～6 の電池を正極活物質 1 g 当たり 120 mA に相当する電流値で充放電を行い（放

	正極合剤層の厚み (μm)	初期容量 (mA h/g)	5 サイクル目の容量 (mA h/g)
実施例 2	5	613	608
実施例 3	20	586	591
実施例 4	50	591	583
実施例 5	100	526	532
実施例 6	200	496	492

【0043】表 3 に示すように、実施例 2～6 の電池は、いずれも、高い初期容量を有し、かつ 5 サイクル目の容量も高く、正極合剤層が $200 \mu\text{m}$ まで厚くなつても正極活物質の利用率に大きな低下が認められず、高容量が得られることを示していた。

【0044】実施例 7

硫化ニッケル 1.5 g とグラファイト 2.7 g とアセチレンブラック 0.3 g とカルボキシメチルセルロース 0.8 g を混合容器に入れ、乾式で 10 分間混合してから、 1.5 ml の純水を添加して 30 分間混練した。ついで固形分 60% のポリテトラフルオロエチレン分散液 2.0 g を加えてさらに 1 時間混練して正極合剤含有ペーストを調製した。この正極合剤含有ペーストを用いた以外は実施例 1 と同様に正極を作製し、その正極を用いた以外は実施例 1 と同様に非水二次電池を作製した。

【0045】この実施例 7 の電池を正極活物質 1 g 当たり 120 mA に相当する電流値で充放電を行ない（放電の終止電圧は 1.0 V ）、5 サイクル目の放電容量を測定し、それより正極活物質単位重量当たりの放電容量を求めたところ、 583 mA h/g と高容量であった。

【0046】実施例 8～12

この実施例 8～12 では、一般式 $\text{Ni}_x \text{S}_y$ で示されるニッケル硫化物の y 値の異なるものを合成し、それらの正極活物質としての特性を評価する。

【0047】一般式 $\text{Ni}_x \text{S}_y$ で示されるニッケル硫化物の合成：硫化ナトリウムの九水和物 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 60 g を重量比 $1:1$ で混合したエタノールと純水との混合溶剤 100 g に溶解させ、これに 10 g の元素イオウを添加して室温下で 2 時間反応させた。溶剤を

電の終止電圧は 1.0 V ）、この充放電を 5 サイクル繰り返し、その 1 サイクル目の放電容量と 5 サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表 3 に実施例 1 の場合と同様の表示方法で示す。

【0042】

【表 3】

20 真空中により除去した後、残留物を DMF (N, N' -ジメチルホルムアミド) 250 ml に溶解させ、硝酸ニッケルの水和物 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 73 g を加え、室温下で 1 時間反応させた。これに純水 100 g を加えて沈殿させてから、遠心分離して、ニッケル硫化物の沈殿物を得た。

【0048】その後、水、アセトン、メタノールで順に洗浄して 40°C で一晩真空乾燥し、茶色の固体化合物 36 g を得た。

【0049】得られた化合物について元素分析を行い、その組成を求めたところ $\text{Ni}_{2.1} \text{S}_{2.1}$ であった。同様に元素イオウとニッケル硝酸塩のモル比を変えながら、 y が $1.0, 2.6, 3.0, 5.0$ のニッケル硫化物を合成した。

【0050】上記ニッケル硫化物を用い、実施例 1 の正極合剤の配合において、ニッケル硫化物を 75% 、ポリフッ化ビニリデンを 10% に、グラファイトとアセチレンブラックを 15% にし、ニッケル硫化物の種類を表 5 に示すように変えた以外は実施例 1 と同様に正極を作製し、その正極を用いた以外は実施例 1 と同様に非水二次電池を作製した。

【0051】この実施例 8～12 の電池を正極活物質 1 g 当たり 120 mA に相当する電流値で充放電を行い（放電の終止電圧は 1.0 V ）、1 サイクル目の放電容量と 5 サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表 4 に実施例 1 の場合と同様の表示方法で示す。

【0052】

【表 4】

	NiSy のy値	初期容量 (mA h/g)	5サイクル目の容量 (mA h/g)
実施例8	1. 0	586	591
実施例9	2. 1	602	559
実施例10	2. 6	583	551
実施例11	3. 0	591	509
実施例12	5. 0	558	390

【0053】表4に示す結果から明らかなように、実施例8～12の電池は、いずれも高容量で、かつ充放電が可能であった。また、一般式NiSyのy値が1～3の範囲内にある実施例8～11は特に良好な特性を有していた。

【0054】実施例13～18

実施例1の正極合剤の配合において、ポリフッ化ビニリデンを10%に、グラファイトとアセチレンブラックの重量比を9:1にして、このグラファイトとアセチレンブラックで構成される導電体と正極活物質の硫化ニッケル(NiS)の正極合剤中の含有量を導電体の含有量が

表5に示す値になるように変え、それ以外は実施例1と同様に正極を作製し、その正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0055】この実施例13～18を電池をそれぞれ正極活物質1g当たり120mAに相当する電流値で充放電を行い(放電の終止電圧は1.0V)、その1サイクル目と5サイクル目の正極活物質単位重量当たりの放電容量を調べて、その結果を表5に実施例1の場合と同様の表示方法で示す。

20 【0056】

【表5】

	正極合剤中の導電体の含有量(重量%)	初期容量 (mA h/g)	5サイクル目の容量 (mA h/g)
実施例13	5	548	577
実施例14	10	587	580
実施例15	15	586	591
実施例16	20	575	563
実施例17	30	596	600
実施例18	40	582	593

【0057】ちなみに、導電体をまったく配合しなかつた場合の初期容量は308mA h/gで、5サイクル目の容量は272mA h/gであり、これに比べると、導電体を配合した実施例13～18の電池は、初期容量、5サイクル目の容量とも高かった。また、正極合剤中の導電体の含有量を40%まで高めても正極活物質1g当たりの容量の大きな低下は認められないものの、正極合剤中の導電体の含有量が多くなると、そのぶん正極活物質の含有量が低下して電池としての容量が低下するため、導電体は正極合剤中に5～15%前後添加するのがより好ましいと考えられる。

【0058】上記の実施例では、5サイクル目の放電容量を調べるなど、一般式NiSyで示されるニッケル硫化物を二次電池の正極活物質として評価して充放電が可能であることを示したが、上記一般式で示されるニッケル硫化物は、一次電池の正極活物質としても用いることが可能であり、その場合には高容量の電池が得られる。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、高容量で、かつ充放電が可能な電池を提供することができた。

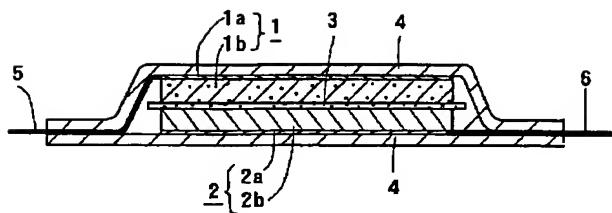
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

40 1 正極
1 a 正極集電体
1 b 正極合剤層
2 負極
2 a 負極集電体
2 b 金属リチウム箔
3 セパレータ
4 包装体
5 正極端子
6 負極端子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 長井 龍

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AL12 AM03
AM05 AM07 HJ01 HJ02 HJ04
5H050 AA07 AA08 BA15 CA11 CB12
HA01 HA02 HA04